

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-260634

(43)Date of publication of application : 13.09.2002

(51)Int.Cl.

H01M 4/02

H01M 4/58

H01M 10/40

(21)Application number : 2001-054403

(71)Applicant : TOYOTA CENTRAL RES &amp; DEV LAB INC

(22)Date of filing : 28.02.2001

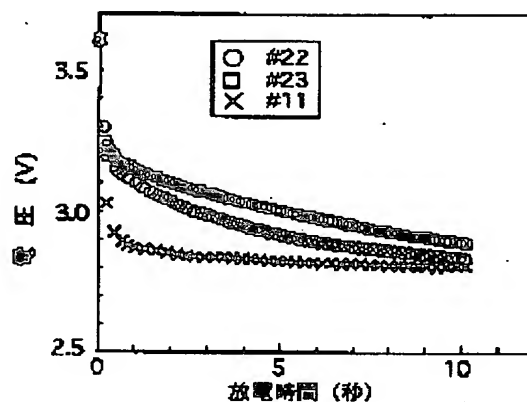
(72)Inventor : KOWAI AKIHIKO  
SHIGA TORU  
YAMADA HARUHIKO

## (54) LITHIUM SECONDARY BATTERY

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a lithium secondary battery having proper input/output characteristics in a short time, even in a low-temperature environment.

**SOLUTION:** This lithium secondary battery comprises a positive electrode formed of a positive electrode mix containing a positive electrode active material, a conductive material and a binder, a negative electrode, and a nonaqueous electrolyte prepared by dissolving a lithium salt in an organic solvent. The battery is composed so that the positive electrode mix further contains activated carbon, and electric double-layer capacity by an alternating current impedance method is set to 3F/Ah or larger per battery discharge capacity. By increasing the electric double layer capacity, the time constant of the battery is increased, a time delay is generated in voltage variation attributable to reaction resistance of the battery, and as a result, the variation of the battery voltage in a short time from the start of charge and discharge is reduced, so that the input/output characteristics in a short time are improved.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-260634  
(P2002-260634A)

(43) 公開日 平成14年9月13日 (2002.9.13)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
H 0 1 M 4/02		H 0 1 M 4/02	C 5 H 0 2 9
4/58		4/58	5 H 0 5 0
10/40	Z H V	10/40	Z H V Z

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2001-54403 (P2001-54403)

(22) 出願日 平成13年2月28日 (2001.2.28)

(71) 出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1

(72) 発明者 小岩井 明彦

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72) 発明者 志賀 亨

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(74) 代理人 100081776

弁理士 大川 宏

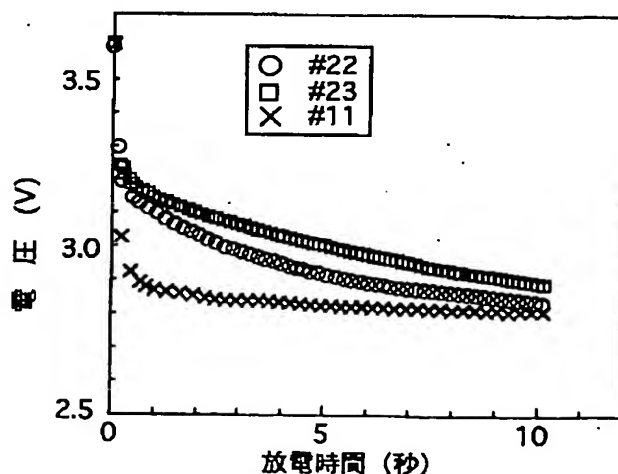
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】 低温環境下においても、短時間における入出力特性の良好なリチウム二次電池を提供する。

【解決手段】 正極活物質と導電材と結着剤とを含んでなる正極合材から形成された正極と、負極と、リチウム塩を有機溶媒に溶解した非水電解液とを備えてなるリチウム二次電池を、前記正極合材はさらに活性炭を含み、交流インピーダンス法による電気二重層容量が、電池放電容量あたり  $3 \text{ F/Ah}$  以上となるように構成する。電気二重層容量を大きくすることで、電池の時定数を大きくし、電池の反応抵抗に起因する電圧変化に時間的遅れを生じさせ、その結果として、充放電開始から短時間における電池電圧の変化を小さくすることで、短時間における入出力特性が向上する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極活物質と導電材と結着剤とを含んでなる正極合材から形成された正極と、負極と、リチウム塩を有機溶媒に溶解した非水電解液とを備えてなるリチウム二次電池であって、

前記正極合材はさらに活性炭を含み、交流インピーダンス法による電気二重層容量が、電池放電容量あたり  $3\text{ F/Ah}$  以上となることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項2】 前記活性炭は、その比表面積が  $500\text{ m}^2/\text{g}$  以上である請求項1に記載のリチウム二次電池。

【請求項3】 前記活性炭の前記正極合材における含有割合が  $0.5\text{ wt}\%$  以上  $20\text{ wt}\%$  以下となる請求項1または請求項2に記載のリチウム二次電池。

【請求項4】 前記正極活物質は、組成式  $\text{LiNi}_x\text{M}_1\text{M}_2\text{O}_2$  ( $\text{M}_1$ はCo、Mnから選ばれた少なくとも1種； $\text{M}_2$ はAl、B、Fe、Cr、Mgから選ばれた少なくとも1種； $x+y+z=1$ ； $0.5 \leq x \leq 0.95$ ； $0.01 \leq y \leq 0.4$ ； $0.001 \leq z \leq 0.2$ ) で表される規則配列層状岩塩構造のリチウムニッケル複合酸化物である請求項1ないし請求項3のいずれかに記載のリチウム二次電池。

【請求項5】 前記電気二重層容量は、正極面積あたり  $4\text{ mF/cm}^2$  以上となる請求項1ないし請求項4のいずれかに記載のリチウム二次電池。

【請求項6】 電気自動車用電源として用いられる請求項1ないし請求項5のいずれかに記載のリチウム二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、リチウムの吸蔵・脱離現象を利用した二次電池であるリチウム二次電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 パソコン、ビデオカメラ、携帯電話等の小型化に伴い、情報関連機器、通信機器の分野では、これらの機器に用いる電源として、高エネルギー密度であるという理由から、リチウム二次電池が実用化され広く普及するに至っている。また一方で、自動車の分野においても、環境問題、資源問題から電気自動車の開発が急がれており、この電気自動車用の電源としても、リチウム二次電池が検討されている。

【0003】 電気自動車用電源に用いられる二次電池は、その用途から、エネルギー密度が高いこと、つまり単位重量あるいは単位体積あたりの放電容量が大きいことが要求される。そしてさらに、減速時の運動エネルギーを回生するために、瞬時に大きな電流が電池に入力された場合であっても、効率的に充電が可能であることが要求され、また、始動時、急発進時、急加速時等には、逆に、大きな出力、つまり大電流を瞬時に放電可能であ

ることが要求されている。すなわち、電気自動車用電源としての二次電池には、大容量であることに加え、いわゆる短時間における入出力特性が良好であることが望まれている。

【0004】 さらにまた、環境温度が  $-30^\circ\text{C}$  にもなる厳寒地にて自動車を使用されることを想定した場合、非水電解液を用いたリチウム二次電池では低温状態において電池反応が特に不活性であることから、低温環境下においても、短時間での入出力特性が良好であることが切望されている。始動時は、電池が暖まっていない状態であるため、特に条件は厳しく、低温環境下での短時間における入出力特性を向上させることなくして、リチウム二次電池の電気自動車用電源としての実用化は困難であるともいえる。

【0005】 これまでに、リチウム二次電池の短時間における入出力特性を改善するための技術は極めて少なく、僅かに、例えば、特開平10-294135号公報に示すように、リチウム二次電池と電気二重層キャパシタとを組み合わせるハイブリッド素子を構成するという技術に留まっていた。この技術は、電気二重層キャパシタの容量成分によりハイブリッド素子の時定数を増加させ、短時間における電圧変化を小さくし、低温環境下での短時間における入出力特性を向上させるというものである。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 上記特開平10-294135号公報に示す技術では、確かに短時間における入出力特性は向上する。しかし、リチウム二次電池の他に、別途、電気二重層キャパシタを必要とし、素子の構成が複雑化し、また、そのコストも高いものとなってしまいうという欠点を抱えていた。さらに、リチウム二次電池の電池電圧が約4Vと高電圧であるため、それと並列に組み合わせるキャパシタのサイクル寿命は短くなってしまいうという問題をも抱えていた。

【0007】 本発明者は、鋭意研究および度重なる実験の結果、電気二重層キャパシタをリチウム二次電池に組み合わせるのではなく、リチウム二次電池自身が備える電気二重層容量を大きくすることで、短時間における入出力特性を向上させることができるとの知見を得た。

【0008】 本発明は、上記知見に基づいてなされたものであり、電気二重層容量を大きくすることで、電池の時定数を大きくし、電池の反応抵抗に起因する電圧変化に時間的遅れを生じさせ、その結果として、充放電開始から短時間における電池電圧の変化を小さくすることで、低温環境下においても、短時間における入出力特性の良好なリチウム二次電池を提供することを課題とする。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明のリチウム二次電池は、正極活物質と導電材と結着剤とを含んでなる正極

合材から形成された正極と、負極と、リチウム塩を有機溶媒に溶解した非水電解液とを備えてなるリチウム二次電池であって、前記正極合材はさらに活性炭を含み、交流インピーダンス法による電気二重層容量が、電池放電容量あたり3 F/Ah以上となることを特徴とする。

【0010】二次電池の電気的特性を、図1に示す等価回路を用いて説明する。この等価回路では、電気二重層容量 $C_{dl}$ と反応抵抗 $R_{ct}$ との並列回路にオーム抵抗 $R_{ohm}$ を直列に接続した回路となっている。この二次電池に電流 $I$ を流したときの電圧の時間的变化は、電流を流すと同時に略瞬間的に発生するオーム抵抗 $R_{ohm}$ に起因した電圧変化 $\Delta V_0 (=R_{ohm} \times I)$ と、それに加えて電気二重層容量 $C_{dl}$ と反応抵抗 $R_{ct}$ との積によって表される時定数 $\tau$ の大きさによって決定される時間に依存した電圧変化 $\Delta V_1$ との和で表される。なお、さらに電極活物質あるいは電解液の濃度変化に起因した電圧変化も起こるが、本発明のリチウム二次電池では数秒程度の短時間における特性を問題とするため、その影響は小さいことから、ここでは除外して考える。

【0011】二次電池のもつオーム抵抗 $R_{ohm}$ および反応抵抗 $R_{ct}$ の成分が大きい場合、同じ大きさの電流を流したときの電池電圧の変化は大きくなる。電池反応が不活性化する低温環境下においては、高温環境下に比べ、オーム抵抗 $R_{ohm}$ および反応抵抗 $R_{ct}$ が大きく、電池電圧の変化は大きく、短時間における入出力特性は低下する。特に、非水電解液を用いるリチウム二次電池の場合は、水系の電解液を用いた二次電池と比較して、その入出力特性の低下は顕著なものとなる。

【0012】本発明のリチウム二次電池では、二次電池自身がもつ上記等価回路で示した電気二重層容量 $C_{dl}$ を大きくすることで、電気二重層容量 $C_{dl}$ と反応抵抗 $R_{ct}$ との積によって表される時定数 $\tau$ を大きくするものである。そして、時定数 $\tau$ を大きくすることにより、反応抵抗 $R_{ct}$ に起因した電圧変化に時間的遅れが生じ、充放電開始から数秒間程度の短時間における電池電圧の変化が抑制され、その結果として、短時間におけるリチウム二次電池の入出力特性、特に、低温環境下での短時間における入出力特性が改善される。

【0013】電気二重層容量を大きくするための具体的手段として、本発明のリチウム二次電池では、正極中に、詳しくは活物質を含有し正極を形成する正極合材中に、活性炭を添加する。活性炭は、比表面積の大きな物質であり、これを電解質溶液中に浸し、直流電圧を印加することにより、大きな電気二重層容量が得られることになる。本発明のリチウム二次電池は、正極に活性炭を添加することでリチウム二次電池自体の電気二重層容量を増加させ、リチウム二次電池自体の時定数を大きくし、電池の反応抵抗に起因する電圧変化に時間的遅れを生じさせ、その結果として、充放電開始から短時間における電池電圧の変化を小さくすることで、短時間にお

ける入出力特性の良好な、特に低温環境下での短時間における入出力特性の良好なリチウム二次電池となる。

【0014】また、本発明のリチウム二次電池では、電気二重層容量が電池放電容量あたり3 F/Ah以上となるようにしている。3 F/Ah未満では、上述した時定数 $\tau$ が十分に大きくなり、短時間における電池電圧の変化があまり抑制されず、短時間におけるリチウム二次電池の入出力特性が良好なものとはならない。したがって、電気二重層容量を電池放電容量あたり3 F/Ah以上とすることで、充分に実用的なリチウム二次電池が構成できる。

【0015】ここで、本発明のリチウム二次電池の電気二重層容量は、電池の評価に一般的に用いられる交流インピーダンス法によって測定した値を採用する。この測定方法は、ポテンシオスタットと周波数応答解析装置とからなるインピーダンス測定システムを使用し、測定の対象となるリチウム二次電池に微少な電圧振幅を与えて応答電流を解析するものである。測定対象とするリチウム二次電池は、充電状態(SOC: state of charge)40%に充電したものとし(下記に示す電池作動電圧内における放電容量が充電されている状態をSOC100%とする)、測定条件は、25℃の環境温度下で、電圧振幅5 mV、周波数範囲64 kHz~1 mHzの電圧をかけるものとする。次いで、測定されたインピーダンスを複素平面上に表示し、これによって図2に示すような、Cole-Coleプロットを得る。Cole-Coleプロットに現れる円弧は、複数得られる場合もあるため、最も低い周波数域に表れる円弧を用い、その頂点の角周波数 $\omega_0$ と円弧の半径で表される反応抵抗 $R_{ct}$ とから、 $1/(\omega_0 \times R_{ct})$ の式により、電気二重層容量を算出する。本明細書におけるリチウム二次電池の電気二重層容量は、このようにして得られた値を採用するものとする。

【0016】また、リチウム二次電池の放電容量は、電池作動電圧内における放電容量を意味する。電池作動電圧内とは、通常の充放電を行う際の電池電圧範囲であることを意味し、過充電時、過放電時等と異なり、可逆的に充放電可能な電池電圧の範囲で充放電を行う場合を意味する。例えば、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 等を正極活物質に用い、炭素材料を負極活物質に用いた非水電解液二次電池の場合には、充電終止電池電圧が4.0~4.2 V程度に、放電終止電池電圧が約3 V程度になり、この範囲の電池電圧で充放電を行うことを意味する。具体的には、25℃の環境温度下において、電極活物質等の電池の構成に相応して決定される上記充電終止電池電圧と上記放電終止電池電圧とを設定し、その充電終止電池電圧まで電流密度1.1 mA/cm<sup>2</sup>の定電流で充電しさらにその電圧で充電総時間が2.5時間となるまで定電圧充電した後、その放電終止電池電圧まで電流密度0.2 mA/cm<sup>2</sup>の定電流で放

電した際の放電容量の値を採用する。

【0017】

【発明の実施の形態】本発明のリチウム二次電池は、正極、負極、非水電解液等、一般のリチウム二次電池と同様の構成要素から構成される。以下に、本発明のリチウム二次電池の実施形態について、正極、負極、他の構成要素等、電気二重層容量、用途等の項目に分けてそれぞれ詳しく説明する。

【0018】〈正極〉正極は、正極活物質、導電材および結着剤とさらに活性炭を含んだ正極合材から形成される。詳しくは、粉末状の正極活物質、導電材、活性炭を混合し、それに結着剤を加え、さらに必要に応じて粘度調整等の目的で溶剤を添加して正極合材ペーストを調整し、その正極合材ペーストを、例えば、アルミニウム箔製の集電体の表面に塗布、乾燥、必要に応じて加圧することにより、シート状の正極を作製することができる。

【0019】正極活物質は、電極反応を生じさせる物質であり、リチウムを吸蔵・放出可能な物質を選択できる。例えば、4V級の電池が構成できるものとして、基本組成をそれぞれ $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMnO}_2$ 等とする層状岩塩構造のリチウム遷移金属複合酸化物、基本組成を $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 等とするスピネル構造のリチウム遷移金属複合酸化物を用いることができる。さらに、この中でも、基本組成を $\text{LiNiO}_2$ とする層状岩塩構造リチウムニッケル複合酸化物は、Coを中心金属としたリチウム遷移金属複合酸化物に比較して安価であり、また、単位重量あたりの放電容量の大きいためエネルギー密度の高い二次電池を構成できるという利点があり、大型の電池を構成する必要がある電気自動車用電源として用いるリチウム二次電池では、このリチウムニッケル複合酸化物が正極活物質として好適である。

【0020】なお、「基本組成を $\text{LiNiO}_2$ とする」とは、組成式 $\text{LiNiO}_2$ で表される正規組成のもの、他、Niサイトの一部をCo、Mn等で置換したものや、また、熱的安定性を高めるためAl等で置換したもの、Liで置換したもの等、他元素置換タイプのものをも含むことを意味する。さらに、製造過程で不可避免的に生じる不純物を含むものや、化学量論組成から若干外れるものを排除することを意味しない。

【0021】より具体的には、本発明のリチウム二次電池では、組成式 $\text{LiNi}_x\text{M}_1\text{yM}_2\text{zO}_2$  ( $\text{M}_1$ はCo、Mnから選ばれた少なくとも1種； $\text{M}_2$ はAl、B、Fe、Cr、Mgから選ばれた少なくとも1種； $x+y+z=1$ ； $0.5 \leq x \leq 0.95$ ； $0.01 \leq y \leq 0.4$ ； $0.001 \leq z \leq 0.2$ )で表される規則配列層状岩塩構造のリチウムニッケル複合酸化物を用いることが望ましい。この、 $\text{LiNi}_x\text{M}_1\text{yM}_2\text{zO}_2$ は、役割の異なる $\text{M}_1$ 、 $\text{M}_2$ の2種以上の元素でNiサイトの一部を置換したものとなっている。置換させずにNiを存置させる割合つまり組成式におけるxの値で置換割合を規定すれ

ば、 $0.5 \leq x \leq 0.95$ となる。 $x < 0.5$ の場合は、層状岩塩構造のものだけでなく、スピネル構造等の第2の相が生成するからであり、また、 $x > 0.95$ の場合は、置換効果が少なすぎて、目的とする良好なサイクル特性の電池を構成できないからである。なお、 $0.7 \leq x \leq 0.9$ の範囲とするのがさらに好ましい。

【0022】Co、Mnから選ばれる元素 $\text{M}_1$ は、主に、リチウムニッケル複合酸化物の結晶構造を安定化する役割を果たしている。 $\text{M}_1$ での結晶構造安定化により、非水電解液二次電池のサイクル特性は良好に保たれ、特に高温下での充放電および高温下での貯蔵による電池容量の劣化が抑制される。サイクル特性の改善効果を充分に発揮させるために、 $\text{M}_1$ の置換割合、つまり組成式におけるyの値は $0.01 \leq y \leq 0.4$ とする。 $y < 0.01$ の場合は、構成される二次電池の結晶構造安定化が充分でないためサイクル特性が良好ではなく、 $y > 0.4$ の場合はリチウムニッケル複合酸化物の結晶性が低下し好ましくない。なお、 $0.1 \leq y \leq 0.3$ とするのがより好ましい。さらに、置換する元素 $\text{M}_1$ はCoであることがより望ましい。Coには、元素置換による容量低下を抑え、得られる複合酸化物 $\text{Li}(\text{Co}, \text{Ni})\text{O}_2$ は全固溶型であり、結晶性の低下を最小限にとどめるという利点があるからである。

【0023】Al、B、Fe、Cr、Mgから選ばれる元素 $\text{M}_2$ は、主に、酸素放出に伴う活物質の分解反応を抑え、熱安定性を向上させるという役割を果たしている。この役割のため、 $\text{M}_2$ の置換割合、つまり組成式におけるzの値は、 $0.001 \leq z \leq 0.2$ とする。 $z < 0.001$ の場合は、熱安定性に対して十分な効果が得られなくなり、 $z > 0.2$ の場合は、正極の容量が低下してしまうため好ましくない。なお、 $0.01 \leq z \leq 0.1$ とするのがより好ましい。さらに、置換する元素 $\text{M}_2$ には、Alを用いることがより望ましい。Alには、熱安定性を向上させつつ、容量低下を最小限に抑えるという利点があるからである。

【0024】例えば、組成式 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ で表される層状岩塩構造リチウムニッケル複合酸化物を製造しようとする場合は、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ をそれぞれ所定量混合し、酸素気流中で850℃程度の温度で、20時間程度の時間焼成することによって、これを合成することができる。

【0025】導電材は、正極の電気伝導性を確保するためのものであり、例えば、カーボンブラック、アセチレンブラック、黒鉛等の炭素物質粉末体の1種又は2種以上を混合したものを用いることができる。

【0026】活性炭は、本発明のリチウム二次電池において、電気二重層容量を増加させるために添加される物質であり、上記導電材としての炭素物質とは区別される。活性炭は、その種類、製造方法を特に問うものでは

ないが、その比表面積が $500\text{ m}^2/\text{g}$ 以上のものであることが望ましい。比表面積が $500\text{ m}^2/\text{g}$ 未満のものの場合は、正極に添加しても、十分な電気二重層容量を確保できない可能性があり、低温環境下における入出力特性の確実な改善という点を鑑みて、比表面積が $500\text{ m}^2/\text{g}$ 以上とするのが望ましい。なお、より大きな電気二重層容量を確保するという点を考慮すれば、比表面積が $1500\text{ m}^2/\text{g}$ 以上のものを用いることがより好ましい。なお、本明細書においては、活性炭の比表面積は、窒素ガス吸着BET法によって測定したものを採用するものとする。

【0027】結着剤は、活物質粒子を繋ぎ止める役割を果たすもので、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、フッ素ゴム等の含フッ素樹脂、ポリプロピレン、ポリエチレン等の熱可塑性樹脂等を用いることができる。必要に応じ正極合材に添加する溶剤、つまり、活物質、導電材、活性炭を分散させ、結着剤を溶解する溶剤としては、N-メチル-2-ピロリドン等の有機溶剤を用いることができる。

【0028】上述したように、上記活物質、導電材、活性炭、結着剤とを混合し、必要に応じ上記溶剤を添加し、これを混練して正極合材ペーストを調製する。正極合材中のそれぞれの混合比も、リチウム二次電池の性能を決定する重要な要素となる。正極合材の固形分の全体（溶剤を除く意味）を $100\text{ wt}\%$ とした場合、一般のリチウム二次電池の正極と同様、それぞれ、活物質は $60\sim95\text{ wt}\%$ 、導電材は $1\sim20\text{ wt}\%$ 、結着剤は $1\sim20\text{ wt}\%$ とすることが望ましい。

【0029】そして、電気二重層容量を増加させるための活性炭は、正極合材における含有割合が $0.5\text{ wt}\%$ 以上 $20\text{ wt}\%$ 以下となるようにすることが望ましい。活性炭の含有割合が $0.5\text{ wt}\%$ 未満の場合は、十分な電気二重層容量を確保できない可能性があり、低温環境下における入出力特性の確実な改善を達成できない場合も起こり得る。逆に、 $20\text{ wt}\%$ を超える場合は、活性炭の放電容量が活物質の放電容量と比較して小さいという理由から、電池の放電容量が大きく低下するおそれがあるからである。なお、より大きな電気二重層容量を確保するという観点からは、 $5\text{ wt}\%$ 以上とするのが好ましく、さらには、 $10\text{ wt}\%$ 以上とすることがより好ましい。

【0030】上述したように、正極は、例えば、アルミニウム等の金属箔集電体の表面に、十分に混練した上記正極合材ペーストを塗布し、乾燥して溶剤を飛散させ、必要に応じ、その後に電極密度を高めるべくロールプレス等により圧縮することにより、シート状のものを形成することができる。シート状の正極は、目的とする電池に応じて適当な大きさに裁断等し、電池の作製に供することができる。

【0031】〈負極〉負極には、金属リチウム、リチウ

ム合金等が使用できる。ただし、金属リチウム等はデンドライトの析出という問題があるため、これらに代えて、正極同様、リチウムイオンを吸蔵・脱離できる負極活物質に結着剤を混合し、適当な溶剤を加えてペースト状にした負極合材を、銅等の金属箔集電体の表面に塗布、乾燥し、必要に応じて電極密度を高めるべく圧縮して形成することができる。この場合、負極活物質として、例えば、天然黒鉛、人造黒鉛、フェノール樹脂等の有機化合物焼成体、コークス等の炭素物質の粉状体を用いることができる。この場合、負極結着剤としては、正極同様、ポリフッ化ビニリデン等の含フッ素樹脂等を、これら活物質および結着剤を分散させる溶剤としてはN-メチル-2-ピロリドン等の有機溶剤を用いることができる。

【0032】なお、電気二重層容量を増加させるべく、負極合材中にも活性炭を添加することも考えられる。しかし、後の実験で明らかにするように、負極合材に添加した場合には、電気二重層容量の増加という効果は得られず、逆に、リチウム二次電池の放電容量の低下をもたらす結果となる。この理由は、活性炭は炭素質材料であり、比表面積が大きいため、充電時に不可逆反応と呼ばれる電解液との副反応により活性炭表面に被膜が形成されたためであると考えられる。したがって、本発明のリチウム二次電池においては、正極合材のみ活性炭を添加することにより、リチウム二次電池の電気二重層容量が大きくなると結論付けることができる。

【0033】〈その他の構成要素等〉正極と負極の間にはセパレータを挟装する。セパレータは、正極と負極とを分離し電解液を保持するものであり、ポリエチレン、ポリプロピレン等の薄い微多孔膜を用いることができる。

【0034】非水電解液は、支持塩としてのリチウム塩を有機溶媒に溶解したものである。有機溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、トリフルオロプロピレンカーボネート等の環状カーボネート、また、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジプロピルカーボネート等の鎖状カーボネート、さらに、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメトキシエタン等のエーテル化合物、エチルメチルスルホン、ブタンスルホン等の硫黄化合物、リン酸トリエチル、リン酸トリエチル、リン酸トリオクチル等のリン化合物等から選ばれる1種を単独で、あるいは2種以上を混合して用いることができる。支持塩としては、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 等、およびそれらの複合塩を用いることができる。さらに、非水電解液は、ラジカル補足剤、界面活性剤や難燃剤などを含んでいてもよい。

【0035】以上のもので構成される本発明のリチウム



二次電池であるが、その形状は円筒型、積層型等、種々のものとする事ができる。いずれの形状を採る場合であっても、正極および負極をセパレータを介して積層させて電極体とし、正極集電体および負極集電体から外部に通ずる正極端子および負極端子までの間を集電用リード等を用いて接続し、この電極体に上記非水電解液を含浸させ、電池ケースに密閉して電池を完成させることができる。

【0036】〈電気二重層容量〉本発明のリチウム二次電池においては、上述したように、交流インピーダンス法による電気二重層容量が電池放電容量あたり $3\text{ F/Ah}$ 以上とする。これは、短時間における入出力特性が実用的に満足できる範囲となることを意味する。低温環境下での入出力特性により優れたリチウム二次電池とするためには、 $20\text{ F/Ah}$ 以上とすることがより好ましく、 $40\text{ F/Ah}$ 以上とすることがさらに好ましい。活性炭の比表面積および正極合材中の含有割合を調整することにより、 $80\text{ F/Ah}$ 以上となる本発明のリチウム二次電池も実現可能である。

【0037】また、実用的なりチウム二次電池であることに鑑みれば、本発明のリチウム二次電池においては、電気二重層容量が正極面積あたり $4\text{ mF/cm}^2$ 以上となるように構成することが望ましい。広い面積の電極を有するリチウム二次電池のほうが内部抵抗（主に反応抵抗）が少なく、入出力特性に関して有利である。したがって、広い面積の電極を有するリチウム二次電池の場合であっても、所定量以上の電気二重層容量を有する電池であることが望ましいことから、正極面積あたりの電気二重層容量も入出力特性を向上させるための重要な因子となる。低温環境下においてより入出力特性を良好なものとするためには、 $20\text{ mF/cm}^2$ 以上となるように構成することがより好ましい実施態様となる。なお、活性炭および正極の構成を調整することにより、電気二重層容量が $90\text{ mF/cm}^2$ 以上となる本発明のリチウム二次電池も実現可能である。

【0038】〈他の実施形態の許容および用途〉以上説明した実施形態は例示に過ぎず、本発明のリチウム二次電池は、上記実施形態を始めとして、当業者の知識に基づいて種々の変更、改良を施した形態で実施することができる。

【0039】また、本発明のリチウム二次電池は、その用途を特に限定するものではない。短時間における入出力特性が優れているという本発明のリチウム二次電池のメリットを活かせば、瞬時の大きなエネルギーが入力され、また、瞬時に大きなエネルギーを出力するようなデバイスの電源としての用途がふさわしい。言い換えれば、充電開始から大電流で充電され、また、放電開始から大電流で放電するような用途の電源として用いることが好ましい。さらに、低温環境下でも短時間における入出力特性が優れていることに鑑みれば、低温環境下に置

かれる電源としての用途に供されることが望ましい。

【0040】電気自動車用の電源は、減速時等瞬時に大きなエネルギーを回生する必要があり、また、始動時、急発進時、急加速時等には大きなパワーを出力する必要がある。さらには、真冬での走行、厳寒地における始動等、低温環境下において作動しなければならない局面が存在することを考慮すれば、本発明のリチウム二次電池は、電気自動車用電源として好適である。なお、電気自動車用電源とは、純粋に電気エネルギーで駆動する電気自動車のみならず、ガソリンエンジン、ディーゼルエンジン等の燃焼機関と併用するいわゆるハイブリッドカー用の電源として用いることをも含むことを意味する。

【0041】

【実施例】上記実施形態に基づいて、実際に種々の構成の18650型円筒リチウム二次電池を作製し、それぞれのリチウム二次電池に対して、放電容量および電気二重層容量の評価、短時間充放電特性の評価、耐久性の評価を行い、本発明のリチウム二次電池が優秀であることを確認した。さらに、活性炭自体の特性をも調査するために、活性炭の単極評価をも行った。以下に、これらの内容について説明する。

【0042】〈作製したリチウム二次電池〉以下に、作製した種々のリチウム二次電池の構成およびその製造について詳しく説明する。以下のリチウム二次電池には、便宜的に番号を付すが、#21～#23のリチウム二次電池が、正極に活性炭を含有させた本発明のリチウム二次電池の実施例となる。

【0043】(1) #11のリチウム二次電池  
本リチウム二次電池では、正極活物質として、組成式 $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ で表される層状岩塩構造リチウムニッケル複合酸化物の粉末を用いた。この $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ は、原料として $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ を用い、それぞれをモル比で100:82:5:3となるような割合で混合し、この混合物を酸素気流中で850℃の温度で焼成したものである。

【0044】85重量部の上記 $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ に、導電材としての黒鉛粉末を10重量部、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン(PVdF)を5重量部加えて、これを十分に混練して基本となる正極合材ペーストを調整した。本リチウム二次電池の正極は、この基本となる正極合材ペーストを用いて作製したものである。なお、正極合材ペーストには、粘度調整等の目的で、溶剤として適量のN-メチル-2-ピロリドン(NMP)を添加してある。上記正極合材ペーストを厚さ $20\text{ }\mu\text{m}$ のアルミニウム箔集電体の両面に塗布し、これを120℃で真空乾燥した後、正極合材密度を高めるべくロールプレスにて圧延した。そして裁断することにより、幅5.4cm、長さ45cmのシート状の正極（電極面積 $486\text{ cm}^2$ ）を作製した。ちなみに、正極

合材の使用量（固形分のみ）は、正極1枚あたり4.2±0.1gとなるようにした。

【0045】本リチウム二次電池では、負極活物質として、鱗片状天然黒鉛を用いた。92.5重量部の鱗片状天然黒鉛に、結着剤としてのPVdFを7.5重量部加え基本となる負極合材ペーストを調整した。本リチウム二次電池の負極は、この基本となる負極合材ペーストを用いて作製したものである。なお、負極合材ペーストには、粘度調整等の目的で、正極の場合と同様、溶剤として適量のNMPを添加してある。上記負極合材ペーストを厚さ10μmの銅箔箔集電体の両面に塗布し、これを200℃で真空乾燥した後、負極合材密度を高めるべくロールプレスにて圧延した。そして裁断することにより、幅5.6cm、長さ50cmのシート状の負極（電極面積560cm<sup>2</sup>）を作製した。

【0046】上記正極および負極を120℃で再度真空乾燥した後、これらを用いて、露点-40℃のドライルーム内で、電極体の形成作業を行った。電極体は、上記正極と負極との間に厚さ25μmのポリエチレン製多孔質膜からなるセパレータを挟装し、これらを捲回してロール状のものとした。次いで、この電極体を18650型電池ケースに挿設し、非水電解液を注入し、このケースを密封して円筒型のリチウム二次電池を作製した。なお、非水電解液は、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとを体積比で3:7に混合した混合溶媒に1Mの濃度でLiPF<sub>6</sub>を溶解したものである。

【0047】（2）#21のリチウム二次電池  
正極中に活性炭を含有するリチウム二次電池である。上記#11のリチウム二次電池の製造において、正極合材の全体（固形分のみ）を100wt%とした場合の2wt%の含有割合となるように、上記基本となる正極合材ペーストに活性炭を添加して正極合材ペーストを調整し、この正極合材ペーストを用いてリチウム二次電池を作製した。なお、用いた活性炭は比表面積が2000m<sup>2</sup>/gのもの（大阪ガス製：M-20）である。他の構成は、上記#11のリチウム二次電池と同様のものとした。

【0048】（3）#22のリチウム二次電池  
正極中に活性炭を含有するリチウム二次電池であって、正極合材中の活性炭の含有割合のみ上記#21のリチウム二次電池と異なる構成のリチウム二次電池である。上記#11のリチウム二次電池の製造において、正極合材の全体（固形分のみ）を100wt%とした場合の5wt%の含有割合となるように、上記基本となる正極合材ペーストに上記活性炭を添加して正極合材ペーストを調整し、この正極合材ペーストを用いてリチウム二次電池を作製した。他の構成は、上記#11のリチウム二次電池と同様である。

【0049】（4）#23のリチウム二次電池  
正極中に活性炭を含有するリチウム二次電池であって、

正極合材中の活性炭の含有割合のみ上記#21のリチウム二次電池と異なる構成のリチウム二次電池である。上記#11のリチウム二次電池の製造において、正極合材の全体（固形分のみ）を100wt%とした場合の10wt%の含有割合となるように、上記基本となる正極合材ペーストに上記活性炭を添加して正極合材ペーストを調整し、この正極合材ペーストを用いてリチウム二次電池を作製した。他の構成は、上記#11のリチウム二次電池と同様である。

【0050】（5）#31のリチウム二次電池  
負極中に活性炭を含有するリチウム二次電池である。上記#11のリチウム二次電池の製造において、負極合材の全体（固形分のみ）を100wt%とした場合の2wt%の含有割合となるように、上記基本となる負極合材ペーストに活性炭を添加して負極合材ペーストを調整し、この負極合材ペーストを用いてリチウム二次電池を作製した。なお、用いた活性炭は、正極に添加したものと同様、比表面積が2000m<sup>2</sup>/gのもの（大阪ガス製：M-20）である。他の構成は、上記#11のリチウム二次電池と同様のものとした。

【0051】（6）#32のリチウム二次電池  
負極中に活性炭を含有するリチウム二次電池であって、負極合材中の活性炭の含有割合のみ上記#31のリチウム二次電池と異なる構成のリチウム二次電池である。上記#11のリチウム二次電池の製造において、負極合材の全体（固形分のみ）を100wt%とした場合の5wt%の含有割合となるように、上記基本となる負極合材ペーストに上記活性炭を添加して負極合材ペーストを調整し、この負極合材ペーストを用いてリチウム二次電池を作製した。他の構成は、上記#11のリチウム二次電池と同様のものとした。

【0052】〈放電容量の評価〉上記それぞれのリチウム二次電池に対して、環境温度25℃における電池放電容量の評価を行った。それぞれの電池を、25℃の環境下、以下の条件で充放電した。まず、充電終止電圧4.1Vまで電流密度0.2mA/cm<sup>2</sup>の定電流で充電した後、放電終止電圧3.0Vまで電流密度0.2mA/cm<sup>2</sup>の定電流で放電する充放電サイクルを1サイクル実施した。次いで、充電終止電圧4.1Vまで電流密度1.1mA/cm<sup>2</sup>の定電流で充電した後、放電終止電圧3.0Vまで電流密度1.1mA/cm<sup>2</sup>の定電流で放電する充放電サイクルを3サイクル実施した。そして、この3サイクル目の放電容量を測定し、それぞれのリチウム二次電池の定電流放電容量とした。

【0053】さらに、それぞれのリチウム二次電池に対して、同じ環境温度25℃の下で、充電終止電圧4.1Vまで電流密度1.1mA/cm<sup>2</sup>の定電流で充電し、続けてその電圧で総充電時間2.5時間となるまでの定電圧で充電する定電流定電圧充電を行った後、放電終止電圧3.0Vまで電流密度0.2mA/cm<sup>2</sup>の定電流



で放電する充放電サイクルを2サイクル実施した。そして、この2サイクル目の放電容量を測定し、それぞれのリチウム二次電池の定電流定電圧放電容量とした。

【0054】上記放電容量測定の結果として、下記表1に、それぞれのリチウム二次電池の定電流放電容量および定電流定電圧放電容量を、正極または負極の活性炭の

含有割合と併せて示す。なお、定電流放電容量および定電流定電圧放電容量は、正極活物質単位重量あたりの値を示す。

【0055】

【表1】

電池 No	活性炭含有割合 (wt %)		定電流放電容量 (mAh/g)	定電流定電圧放電容量 (mAh/g)
	正極	負極		
# 1 1	0	0	1 4 3 . 9	1 6 3 . 4
# 2 1	2	0	1 4 4 . 1	1 6 3 . 3
# 2 2	5	0	1 4 6 . 6	1 6 4 . 5
# 2 3	1 0	0	1 4 6 . 1	1 6 5 . 4
# 3 1	0	2	1 3 2 . 7	1 4 4 . 2
# 3 2	0	5	1 1 2 . 9	1 1 9 . 5

【0056】上記表1から判るように、正極に活性炭を含有する#21～#23のリチウム二次電池は、活性炭を含有させていない#11のリチウム二次電池と同等の定電流放電容量および定電流定電圧放電容量を有する。したがって、上述した所定の割合で活性炭を正極に含有させることによって、正極活物質単位重量あたりの放電容量の低下をもたらさないことが確認できる。

【0057】これに対し、負極に活性炭を含有させた#31、#32のリチウム二次電池は、活性炭を含有させていない#11のリチウム二次電池と比較して、定電流放電容量および定電流定電圧放電容量のいずれも低下している。また、含有割合の大きな#32のリチウム二次電池では、その低下が著しい。この結果、上述したように、負極に活性炭を含有させることは、電池の放電容量を低下させることが確認できる。

【0058】〈電気二重層容量評価〉上記それぞれのリチウム二次電池に対して、同じ環境温度25℃における電気二重層容量を測定した。上記放電容量測定を行って放電状態(SOC0%)の二次電池を、上記条件の定電流定電圧充電を行って、SOC40%の充電状態とした。このリチウム二次電池に対して、上述した交流インピーダンス法による電気二重層容量の測定を行った。この結果として、下記表2に、それぞれのリチウム二次電池の電気二重層容量、電池放電容量あたりの電気二重層容量および正極面積あたりの電気二重層容量を、正極または負極の活性炭の含有割合と併せて示す。なお、電池放電容量あたりの電気二重層容量は、定電流定電圧放電容量で除した値を採用する。

【0059】

【表2】

電池No	活性炭含有割合 (wt%)		電気二重層容量		
	正極	負極	実測値 (F)	放電容量あたり (F/Ah)	正極面積あたり (mF/cm <sup>2</sup> )
#11	0	0	1.0	1.7	2.1
#21	2	0	11.4	20.8	23.5
#22	5	0	24.1	42.1	49.6
#23	10	0	44.9	83.0	92.4
#31	0	2	1.0	1.9	2.1
#32	0	5	1.0	2.3	2.1

【0060】上記表2から判るように、正極に活性炭を含有する#21～#23のリチウム二次電池は、活性炭を含有させていない#11のリチウム二次電池と比較して、リチウム二次電池の電気二重層容量が大きくなっており、具体的な値では、電池放電容量あたり3F/Ah、正極面積あたり4mF/cm<sup>2</sup>という値をはるかに超えるものとなっている。また、上述した適正な範囲内においては、正極合材中の活性炭の含有割合が大きくなるほど電気二重層容量が大きくなることが確認でき、10wt%の割合で含有させた#23のリチウム二次電池では、電池放電容量あたり83.0F/Ah、正極面積あたり92.4mF/cm<sup>2</sup>と極めて高い値となることが確認できる。

【0061】なお、負極に活性炭を含有する#31、#32のリチウム二次電池は、活性炭の添加効果はなく、上述したように、いずれの二次電池も電気二重層容量が増加しないことが確認できる。

【0062】〈短時間充放電特性の評価〉電気二重層容量が大きかった#22、#23のリチウム二次電池と、これらと比較するための#11のリチウム二次電池とについて、環境温度20℃および-30℃の異なる2つの環境温度下において、短時間充放電試験を行った。短時間充放電試験は、それぞれの環境温度下、SOC40%に充電したそれぞれのリチウム電池を、0.25～2.5Aの範囲の種々の一定電流で10秒間充電および放電させるものである。

【0063】上記短時間充放電試験の結果の1つとして、環境温度20℃下での1Aの定電流放電におけるそれぞれのリチウム二次電池の電圧変化を図3に示し、同温度での1Aの定電流充電におけるそれぞれのリチウム二次電池の電圧変化を図4に示す。さらに、環境温度-30℃下での1Aの定電流放電におけるそれぞれのリチウム二次電池の電圧変化を図5に示し、同温度での1A

の定電流充電におけるそれぞれのリチウム二次電池の電圧変化を図6に示す。

【0064】環境温度20℃においては、放電および充電のどちらの場合も、また、いずれのリチウム二次電池であっても、充電あるいは放電開始直後に、上述したオーム抵抗に起因する急激な電池電圧の変化と、それに続く反応抵抗に起因する比較的緩やかな電池電圧の変化が観測された。環境温度20℃では上述した反応抵抗は比較的小さく、正極中の活性炭の有無、つまり、電気二重層容量の大小によって、電池電圧変化が抑制されるという効果は顕著にはなっていない。

【0065】これに対し、電池反応が不活性である環境温度-30℃においては、オーム抵抗および反応抵抗が大きく、活性炭を添加していない#11のリチウム電池では、充電あるいは放電開始直後に、急激なかつ大きな電池電圧の変化が観測された。しかし、正極に活性炭を添加した#22および#23のリチウム二次電池は、オーム抵抗に起因する急激な電池電圧の変化は観測されるものの、反応抵抗に起因する電池電圧の変化は抑制されており、電池電圧の変化は全体的にみれば緩やかである。これは、#22および#23のリチウム二次電池が電気二重層容量が大きく、電気二重層容量と反応抵抗との積によって表される上述した時定数が大きく、反応抵抗に起因した電圧変化に時間的遅れが生じていることの現われである。ちなみに、活性炭の含有割合のより大きい、つまり、電気二重層容量のより大きな#23のリチウム二次電池が、#22のリチウム二次電池に比較して、より電池電圧の変化が小さいことも、その現象を裏付ける事実となっている。

【0066】より具体的に数値で示せば、図5から読み取れるように、リチウム二次電池の放電下限電圧を例えば3.0Vと設定した場合には、#11のリチウム二次電池では放電可能時間が約0.3秒と短いのに対して、

#22、#23のリチウム二次電池は、放電可能時間がそれぞれ約2.6秒、約4.9秒と長くなっている。また、図6から判るように、リチウム二次電池の充電上限電圧を例えば4.2Vと設定した場合には、#11のリチウム二次電池では充電可能時間が約0.3秒と短いものに対して、#22、#23のリチウム二次電池は、放電の場合と同様に、充電可能時間がそれぞれ約2.6秒、約4.9秒と長くなっている。

【0067】次いで、以下に示す方法により、上記短時間充放電試験の測定データから、放電下限電圧を $V_{cut}$ と設定した場合の $n$ 秒間の出力値( $n$ 秒出力値)を算出した。この値が大きいほど、放電開始から $n$ 秒間におい

て大きな出力を取出すことが可能な、つまり、出力特性の良好なりチウム二次電池であるといえる。各放電電流 $I$ に対する $n$ 秒後の電池電圧 $V=V_0(I)$ ( $V_0$ が放電電流 $I$ の関数であることを意味する)から、 $V=V_{cut}$ となる電流値 $I_{max}$ を近似式を用いて求め、 $V_{cut} \times I_{max}$ を「 $V_{cut}$ カット $n$ 秒出力値」と定義した。算出したそれぞれのリチウム二次電池の20℃における3Vカット10秒出力値、-30℃における2.5Vカット2秒出力値および10秒出力値を、下記表3に示す。

【0068】

【表3】

電池No	環境温度20℃	環境温度-30℃	
	3Vカット 10秒出力値(W)	2.5Vカット 2秒出力値(W)	2.5Vカット 10秒出力値(W)
#11	25.9	4.9	4.3
#22	27.4	6.5	4.9
#23	24.8	6.5	4.4

【0069】上記表3から明らかなように、20℃の常温環境下においては、電気二重層容量を大きくすることによる出力特性の向上効果は充分には発揮されていない。しかし、電池反応が不活性な-30℃という低温環境下においては、電気二重層容量の大きな#22および#23のリチウム二次電池は、#11のリチウム二次電池と比較して、出力値は高く、0~10秒程度の出力特性に優れるリチウム二次電池であることが判る。上述した図5に示す結果と総合して判断すれば、5秒程度までの出力特性は大きく改善されていることが確認できる。

【0070】このことは、例えば、ハイブリッドカー用電源としての用途にリチウム二次電池を用いることを考えた場合、低温環境下におけるエンジン始動性に対して、本発明のリチウム二次電池は極めて有利なものとなる。なお、短時間での出力値による評価のみを示したが、その結果および図6に示す結果から明らかなよう

に、活性炭を正極に添加した本発明のリチウム二次電池は、低温環境下における短時間の入力特性(充電特性)にも優れると推認できる。このことについては詳しく説明するまでもない。

【0071】さらに、それぞれのリチウム二次電池に対して、異なる充電状態での短時間出力特性を評価すべく、環境温度-30℃下で、SOC20%、60%、100%での、1Aの定電流放電時における10秒間の電池電圧の変化量をも測定した。この結果として、下記表4に、それぞれのリチウム二次電池の各SOCにおける電池電圧の変化量を、上記SOC40%における電池電圧の変化量に対して規格化した値(SOC40%における電池電圧の変化量を1.00とした場合の比で表した値)で示す。

【0072】

【表4】

電池No	電池電圧変化量			
	SOC100%	SOC60%	SOC40%	SOC20%
#11	1.06	0.90	1.00	2.13
#22	0.99	0.93	1.00	1.19
#23	1.05	0.97	1.00	1.03

【0073】上記表4から判るように、高い充電状態では、活性炭を添加した効果は顕著には現れない。しかし、低い充電状態、つまり、電池の反応抵抗が大きくなるSOC20%において、#11のリチウム二次電池は放電時の電池電圧変化が大きく、短時間における出力特

性が極めて悪いものに対して、活性炭を添加した#22および#23のリチウム二次電池は、電池電圧の変化は小さく良好な出力特性を有することが明らかである。このことは、電気二重層容量が大きな本発明のリチウム二次電池が、幅広いSOC領域においても短時間出力特性に

優れることを証明するものとなっている。なお、充電側について特に示さないが、出力特性と同様、幅広いSOC領域における短時間入力特性も良好となることは特に説明するまでもない。

【0074】〈耐久性の評価〉リチウム二次電池に必要なとされる特性の一つとして耐久性が挙げられる。特に、電池反応が活性化する高温環境下における耐久性が問題となるため、上記#11、#22および#23のリチウム二次電池の高温耐久性を評価した。高温耐久性の評価項目として、高温サイクル特性、高温保存特性を選び、この2つについての試験を行った。

【0075】高温サイクル試験は、それぞれのリチウム二次電池について、60℃の高温環境下、以下の条件で行った。充電終止電圧4.1Vまで電流密度2mA/cm<sup>2</sup>の定電流で充電した後、10分休止させ、ついで放電終止電圧3.0Vまで2mA/cm<sup>2</sup>の定電流で放電させた後、10分休止するサイクルを1サイクルとし、このサイクルを300サイクルまで繰り返すものとした。各サイクルにおけるリチウム二次電池の放電容量を測定し、nサイクル目の放電容量の1サイクル目の放電容量に対する百分率をもってnサイクル目の放電容量維持率と定義し、各サイクルの放電容量維持率を算出した。

【0076】高温保存試験は、それぞれのリチウム二次電池について、以下の条件で行った。まず25℃の環境温度下、充電終止電圧4.1Vまで電流密度1.1mA/cm<sup>2</sup>の定電流で充電した後その電池電圧で総充電時

間が2.5時間となるように充電する定電流定電圧充電を行った。次いで、そのリチウム二次電池を、60℃の環境温度下に2週間保存（放置）した。その後、そのリチウム二次電池を、25℃の環境温度下で、放電終止電圧3.0Vまで0.2mA/cm<sup>2</sup>の定電流で放電させる定電流放電を行い、このときの放電容量を測定し、その放電容量を高温保存後電池放電容量とした。さらに、25℃の環境温度下、充電終止電圧4.1Vまで電流密度1.1mA/cm<sup>2</sup>の定電流で充電した後その電池電圧で総充電時間が2.5時間となるように充電する定電流定電圧充電を行い、その後、放電終止電圧3.0Vまで0.2mA/cm<sup>2</sup>の定電流で放電させる定電流放電を行うサイクルを1サイクルとし、この充放電サイクルを3サイクル実施した。そして、3サイクル目の放電容量を測定し、その放電容量を回復後電池放電容量とした。先に実施した環境温度25℃における定電流定電圧放電容量を初期電池放電容量とし、回復後電池放電容量の初期電池放電容量に対する百分率をもって放電容量回復率と定義し、それぞれのリチウム二次電池の放電容量回復率を算出した。

【0077】上記高温サイクル試験および上記高温保存試験の結果として、図7に、それぞれのリチウム二次電池の放電容量維持率の変化を示し、下記表5に、それぞれのリチウム二次電池の300サイクル目の放電容量維持率および放電容量回復率を示す。

【0078】

【表5】

電池No	300サイクル目の 放電容量維持(%)	放電容量回復率 (%)
#11	86.4	92.0
#22	86.1	92.0
#23	87.8	90.7

【0079】図7および上記表5から明らかなように、活性炭を正極に添加した#22および#23のリチウム二次電池は、活性炭を添加していない#11のリチウム二次電池と同等の放電容量維持率および放電容量回復率を示していることが判る。したがって、活性炭の添加によっても、リチウム二次電池の高温サイクル特性および高温保存特性は影響を受けることなく、活性炭を添加したリチウム二次電池は、高い耐久性を保持するものであることが確認できる。

【0080】〈活性炭の単極評価〉上記リチウム二次電池の電極に添加した活性炭自体の特性、詳しくは活性炭自体が固有する電気二重層容量を調査すべく、その活性炭を用いて電池を構成し、その活性炭の単極評価を行った。

【0081】まず、上記活性炭の80重量部に、結着剤

としてのPVdFを20重量部混合し、溶剤として適量のNMPを添加して十分に混練し、ペースト状の電極合材を調製した。この合材をアルミニウム箔集電体の片面に塗布し、乾燥させ、次いでロールプレスにて圧延して電極板を作製し、その電極板を直径15mmφの大きさに打ち抜いて、円形の活性炭電極とした。この活性炭電極をセパレータを介して金属リチウムと対向させ、非水電解液とともに電池ケースに密封してボタン型の二次電池を作製した。なお、非水電解液は、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとを体積比3:7に混合した混合溶媒に、電解質としてLiPF<sub>6</sub>を1Mの濃度となるように溶解したものをを用いた。

【0082】このボタン型の二次電池に対して、25℃の環境温度下、充電終止電圧4.3Vまで電流密度1.1mA/cm<sup>2</sup>の定電流で充電した後その電池電圧で総

充電時間が1時間となるように充電する定電流定電圧充電を行い、その後、放電終止電圧3.0Vまで0.2mA/cm<sup>2</sup>の定電流で放電させる定電流放電を行うサイクルを1サイクルし、この充放電サイクルを10サイクル実施した。この10サイクル目の放電容量を放電時の電圧変化量で除することにより、このボタン型二次電池の電気二重層容量を求めた。そして、その電気二重層容量を使用した活性炭の重量で除して、活性炭単位重量あたりの電気二重層容量を算出した。その結果、上記活性炭の単位重量あたりの電気二重層容量は、110F/gであった。

【0083】先に表で示した上記#21～23のリチウム二次電池のそれぞれの電気二重層容量をそれぞれの二次電池の正極に添加した活性炭の重量で除した値は、平均すれば、約117F/gであった。この値は、上記単極評価で求めた活性炭自身が固有する電気二重層容量である110F/gという値と略一致すると考えてよい。

【0084】したがって、リチウム二次電池が具備すべき電気二重層容量を $C_{bal}$ と設定する場合には、上記評価方法により求めたその活性炭固有の単位重量あたりの電気二重層容量を $C_0$ として、 $C_{bal}/C_0$ という式から算出される重量の活性炭を正極に添加すればよいこととなる。

【0085】

【発明の効果】本発明は、リチウム二次電池を、その正極に活性炭を添加するように、詳しくは、その正極の正

極合材が活性炭を含有するように構成するものである。このような構成とすることで、本発明のリチウム二次電池は、充放電開始から短時間における電池電圧の変化が小さくなり、短時間における入出力特性の良好な、特に低温環境下での短時間における入出力特性の良好なリチウム二次電池となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 リチウム電池の電気的特性を説明するための等価回路を示す。

【図2】 交流インピーダンス法によって測定されたインピーダンスを複素平面上に表示したCole-Coleプロットを示す。

【図3】 実施例で行った短時間充放電試験の結果として、環境温度20℃下での1Aの定電流放電におけるそれぞれのリチウム二次電池の電圧変化を示す。

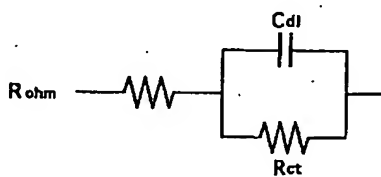
【図4】 実施例で行った短時間充放電試験の結果として、環境温度20℃下での1Aの定電流充電におけるそれぞれのリチウム二次電池の電圧変化を示す。

【図5】 実施例で行った短時間充放電試験の結果として、環境温度-30℃下での1Aの定電流放電におけるそれぞれのリチウム二次電池の電圧変化を示す。

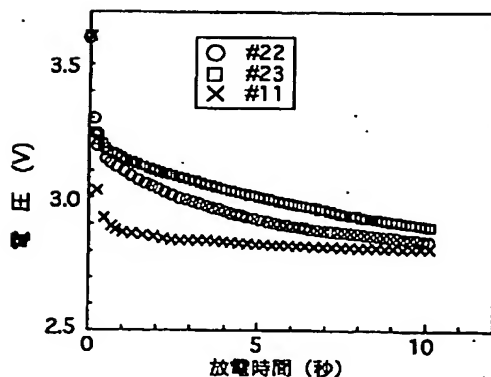
【図6】 実施例で行った短時間充放電試験の結果として、環境温度-30℃下での1Aの定電流充電におけるそれぞれのリチウム二次電池の電圧変化を示す。

【図7】 実施例で行った高温サイクル試験の結果として、それぞれのリチウム二次電池の放電容量維持率の変化を示す。

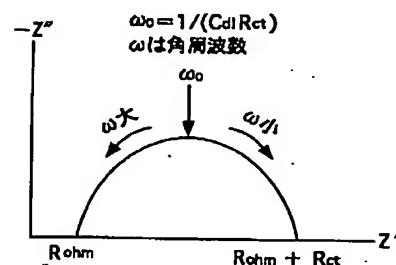
【図1】



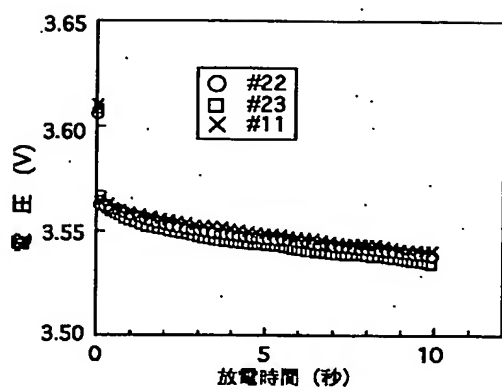
【図5】



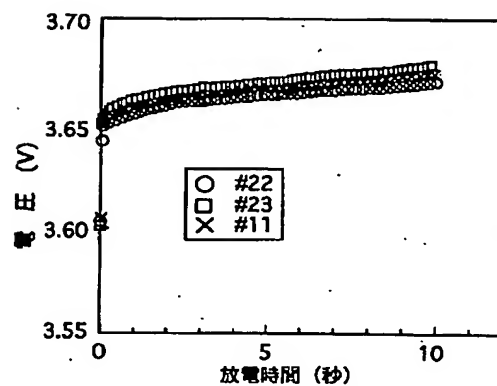
【図2】



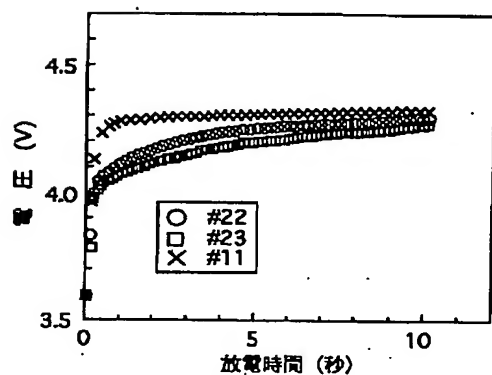
【図3】



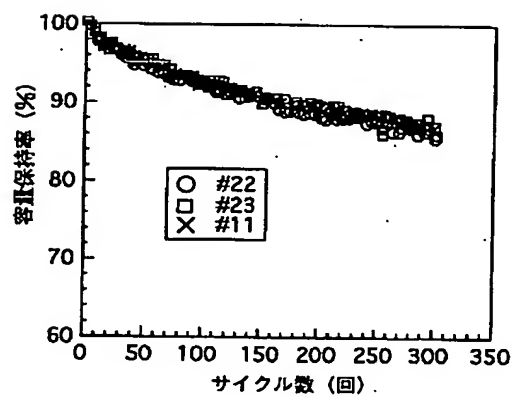
【図4】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(72)発明者 山田 春彦  
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内

Fターム(参考) 5H029 AJ02 AK03 AK18 AL06 AL07  
AL12 AM03 AM04 AM05 AM07  
BJ02 EJ04 EJ12 HJ01 HJ02  
HJ07 HJ19  
5H050 AA02 BA16 BA17 CA08 CA09  
CA29 CB07 CB08 CB12 DA02  
EA09 EA24 HA01 HA02 HA07  
HA19